



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 195 27 789 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 195 27 789.9  
㉔ Anmeldetag: 28. 7. 95  
㉕ Offenlegungstag: 1. 2. 96

㉖ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 09 J 9/00**  
C 09 J 125/08  
C 09 J 133/06  
C 09 J 133/20  
C 09 J 11/08  
C 09 J 7/02  
C 09 J 5/06  
// (C09J 125/08,  
109:00,123:20) (C09J  
11/08,101:26,129:10,  
133:00,175:04)G09F  
3/04

DE 195 27 789 A 1

③⑩ Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
29.07.94 JP 178910/94 05.04.95 JP 80607/95

⑦① Anmelder:  
New Oji Paper Co. Ltd., Tokio/Tokyo, JP

⑦④ Vertreter:  
Weinhold und Kollegen, 80803 München

⑦② Erfinder:  
Ishikawa, Yoko, Osaka, JP; Suzuki, Kenji, Settsu,  
Osaka, JP; Suzuki, Hideaki, Nara, JP; Ohashi,  
Hiroyuki, Neyagawa, Osaka, JP

⑤④ Wärmeempfindliche Klebezusammensetzung und wärmeempfindliches Klebeblatt

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft eine wärmeempfindliche Klebezusammensetzung in Form einer wäßrigen Dispersion, die ein thermoplastisches Harz und einen festen Weichmacher umfaßt, worin das thermoplastische Harz eine durchschnittliche Teilchengröße von 0,3 µm oder weniger und einen Gelgehalt von 3 bis 83% besitzt, und ein wärmeempfindliches Klebeblatt, das hergestellt wird, indem die Zusammensetzung auf einen Träger aufgetragen und getrocknet wird.

DE 195 27 789 A 1

AVI/10/11/12/13/14/15/16/17/18/19/20/21/22/23/24/25/26/27/28/29/30/31/32/33/34/35/36/37/38/39/40/41/42/43/44/45/46/47/48/49/50/51/52/53/54/55/56/57/58/59/60/61/62/63/64/65/66/67/68/69/70/71/72/73/74/75/76/77/78/79/80/81/82/83/84/85/86/87/88/89/90/91/92/93/94/95/96/97/98/99/100

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine wärmeempfindliche Klebezusammensetzung, die bei Raumtemperatur nicht klebrig ist, aber klebrig wird, wenn sie erhitzt wird. Die Erfindung betrifft ebenfalls ein wärmeempfindliches Klebeblatt, das einen Träger und die wärmeempfindliche Klebezusammensetzung umfaßt, die auf eine Oberfläche des Trägers aufgetragen ist, wobei das Blatt als Etikett oder ähnliches verwendet wird.

Üblicherweise werden Etiketten auf Glasflaschen für alkoholfreie und alkoholhaltige Getränke, Medizin oder Chemikalien oder ähnliches durch ein Verfahren aufgetragen, bei dem die Etiketten mit einem wasserlöslichen Klebemittel wie Casein, Stärke und ähnliches beschichtet werden und die Etiketten mit einer automatischen Etikettiermaschine oder ähnlichem auf die Flaschen aufgebracht werden, oder durch ein Verfahren, bei dem unter Verwendung einer automatischen Etikettiermaschine oder ähnlichem ein gewöhnliches Klebeblatt, das ein Oberflächenmaterial, eine Schicht aus Klebezusammensetzung und eine Ablöseschicht umfaßt, die in dieser Reihenfolge auflaminiert sind, aufgebracht wird.

Jedoch besitzen mit einem wasserlöslichen Klebemittel beschichtete Etiketten das Problem, daß sie sich kräuseln, wenn der wasserlösliche Klebstoff auf die Rückseite des Trägers aufgebracht wird, und daß die resultierenden Etiketten, nachdem sie auf die Glasflaschen aufgebracht wurden, knittern oder knicken und sich die Ecken aufbiegen, was zu einer schlechten Etikettierung und zu einem verschlechterten Aussehen der Etiketten führt.

Andererseits werden Etiketten mit einer gewöhnlichen Struktur eines Klebeblatts verwendet, nachdem die Ablöseschicht von ihnen entfernt wurde. Die entfernten Ablöseschichten werden selten zum Recyceln gesammelt und werden gewöhnlich verworfen. Angesichts der Tatsache, daß die Schonung von Ressourcen und der Umweltschutz in letzter Zeit große Aufmerksamkeit erlangt haben, ist einem wärmeempfindlichen Klebeblatt, das keine Ablöseschicht benötigt, erhöhte Aufmerksamkeit zugekommen.

Eine wärmeempfindliche Klebezusammensetzung umfaßt grundsätzlich ein thermoplastisches Harz, einen festen Weichmacher und ähnliches. Ein wärmeempfindliches Klebeblatt umfaßt einen Träger und eine wärmeempfindliche Klebezusammensetzung, die auf eine Oberfläche des Trägers aufgebracht ist. Grundsätzlich wird das wärmeempfindliche Klebeblatt als Etikett verwendet, indem auf einer Oberfläche des Trägers ein Aufdruck erzeugt oder aufgebracht wird. Die wärmeempfindliche Klebezusammensetzung ist bei Raumtemperatur nicht klebrig, aber sie wird aktiviert und wird klebrig, wenn sie in einer Etikettiermaschine, die mit einem Heizmittel, einem Ofen oder ähnlichem ausgerüstet ist, erwärmt wird. Die Aktivierungstemperatur liegt gewöhnlich zwischen 50 und 150°C, und in diesem Temperaturbereich beginnt der feste Weichmacher in der wärmeempfindlichen Klebezusammensetzung zu schmelzen und verleiht dem thermoplastischen Harz Klebrigkeit. Da der geschmolzene feste Weichmacher so langsam kristallisiert, daß die Klebezusammensetzung über einen langen Zeitraum klebrig bleibt, wird das wärmeempfindliche Klebeblatt oder das Etikett, das mit der Klebezusammensetzung beschichtet ist, auf eine Glasflasche oder ähnliches aufgebracht, während die Klebezusammensetzung klebrig bleibt.

Selbst wenn das wärmeempfindliche Klebeblatt oder das Etikett auf Glasflaschen kontinuierlich mit Hilfe einer Etikettiermaschine, die mit einem Heizmittel ausgerüstet ist, aufgebracht werden, weist das so aufgebrachte wärmeempfindliche Klebeblatt keine Beschädigungen auf, die durch das vorstehend beschriebene Verfahren verursacht werden, das das Beschichten der Rückseite der Etiketten mit einem wasserlöslichen Klebemittel und das Aufbringen der Etiketten auf die Glasflaschen umfaßt. Weiter erfordert das wärmeempfindliche Klebeblatt nicht die Verwendung einer Ablösungsschicht, wie sie bei konventionellen Klebeblättern eingesetzt werden, und besitzt Vorteile hinsichtlich der Produktionskosten als auch unter dem Gesichtspunkt der Schonung der Ressourcen und des Umweltschutzes.

Jedoch ist das wärmeempfindliche Klebeblatt nicht zufriedenstellend hinsichtlich seiner Hafteigenschaften (Haftstärke, Klebrigkeit, Haftung), insbesondere, wenn es auf Polyethylenbehälter oder ähnliche mit einer geringen Polarität aufgebracht wird, und das aufgebrachte wärmeempfindliche Klebeblatt oder Etikett wird leicht vom Behälter entfernt. Wird darüberhinaus das wärmeempfindliche Klebeblatt als Etikett verwendet, das auf Glasflaschen aufgebracht ist, deren Inhalt korrekt bezeichnet werden muß (z. B. Ampullen auf dem Gebiet der Medizin, chemikalienhaltige Flaschen usw.), wird eine ausgezeichnete Haftfähigkeit besonders benötigt, bei der das Etikett nur schwer von der Glasflasche entfernt werden kann.

Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine wärmeempfindliche Klebezusammensetzung und ein wärmeempfindliches Klebeblatt zur Verfügung zu stellen, die eine ausgezeichnete Haftung an Behältern aus Polyethylen oder ähnlichem mit einer geringen Polarität besitzen und an Glasflaschen oder ähnlichem (z. B. Ampullen zur Aufnahme von Pharmazeutika, Chemikalienflaschen usw.), deren Inhalt korrekt bezeichnet werden muß.

Die Erfinder der vorliegenden Anmeldung haben gründliche Untersuchungen mit wärmeempfindlichen Klebezusammensetzungen durchgeführt und gefunden, daß bei Verwendung thermoplastischen Harzes mit einer spezifischen durchschnittlichen Teilchengröße und einem spezifischen Gelgehalt eine wärmeempfindliche Klebezusammensetzung und ein wärmeempfindliches Klebeblatt erhalten werden, die ausgezeichnete Haftung an Glasflaschen, Polyethylenbehältern mit einer geringen Polarität und ähnlichem besitzen.

Die vorliegende Erfindung stellt also eine wärmeempfindliche Klebezusammensetzung zur Verfügung, die in Form einer wäßrigen Dispersion vorliegt und die ein thermoplastisches Harz und einen festen Weichmacher umfaßt, wobei das thermoplastische Harz eine durchschnittliche Teilchengröße von 0,3 µm oder weniger und einen Gelgehalt von 3 bis 83% aufweist.

Die wärmeempfindliche Klebezusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung liegt in Form einer wäßrigen Dispersion vor, die als feste Komponenten ein thermoplastisches Harz und einen festen Weichmacher enthalten. Falls gewünscht, können ein Klebrigmacher, ein Gleitfähigmacher, ein Verdickungsmittel und ähnli-

ches als optionale Zusätze zugegeben werden.

Die Glasübergangstemperatur des thermoplastischen Harzes liegt vorzugsweise bei 30°C oder darüber.

Die durchschnittliche Teilchengröße des thermoplastischen Harzes liegt bevorzugt bei 0,2 µm oder weniger.

Besonders bevorzugt ist, daß das thermoplastische Harz wenigstens eine der drei Bedingungen einer durchschnittlichen Teilchengröße von 0,17 µm oder weniger, einem Gelgehalt von 5 bis 60% und einer Glasübergangstemperatur von 40°C oder mehr erfüllt.

Bevorzugt ist das thermoplastische Harz ein Copolymer, das wenigstens ein Mitglied, ausgewählt aus der Gruppe, die aus Styrol, Methyl(meth)acrylat und Acrylnitril besteht, und wenigstens ein Mitglied, ausgewählt aus der Gruppe, die aus Butadien, Isopren, Butylen und einem C<sub>4</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylester der (Meth)acrylsäure besteht, enthält.

Der Ausdruck "(Meth)acrylsäure", der in der Beschreibung und den Ansprüchen verwendet wird, soll Acrylsäure und/oder Methacrylsäure bezeichnen. Gleichmaßen soll der Ausdruck "(Meth)acrylat", der in der Beschreibung und den Ansprüchen verwendet wird, Acrylat und/oder Methacrylat bezeichnen.

Die vorliegende Erfindung stellt ebenfalls ein wärmeempfindliches Klebeblatt zur Verfügung, das hergestellt wird durch Beschichten einer Oberfläche eines Trägers mit der oben beschriebenen wärmeempfindlichen Klebezusammensetzung und Trocknen der aufgetragenen Zusammensetzung. Genauer gesagt, umfaßt das wärmeempfindliche Klebeblatt der vorliegenden Erfindung einen Träger und eine trockene, nicht klebrige Schicht einer wärmeempfindlichen Klebezusammensetzung, die auf dem Träger gebildet wird, indem die Zusammensetzung auf eine Oberfläche dieses Trägers aufgebracht und die feuchte Beschichtung getrocknet wird, wobei die wärmeempfindliche Klebezusammensetzung in Form einer wäßrigen Dispersion vorliegt und ein thermoplastisches Harz und einen festen Weichmacher umfaßt, worin das thermoplastische Harz eine durchschnittliche Teilchengröße von 0,3 µm oder weniger und einen Gelgehalt von 3 bis 83% besitzt.

### (1) Thermoplastisches Harz

Als in der erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Klebezusammensetzung verwendetes thermoplastisches Harz wird ein thermoplastisches Copolymer verwendet. Das Copolymer besitzt eine mittlere Teilchengröße von 0,3 µm oder weniger und einen Gelgehalt von 3 bis 83%.

Ein thermoplastisches Copolymer mit einer mittleren Teilchengröße von 0,3 µm oder weniger zeigt ausgezeichnete Klebeeigenschaften. Die durchschnittliche Teilchengröße beträgt vorzugsweise 0,2 µm oder weniger, besonders bevorzugt 0,17 µm oder weniger, und vor allem 0,12 µm oder weniger. Besitzt das Copolymer eine mittlere Teilchengröße von 0,12 µm oder weniger, zeigt die resultierende Klebezusammensetzung ausgezeichnete Haftung, insbesondere gegenüber Polyethylen und ähnlichem mit einer geringen Polarität. Überschreitet die mittlere Teilchengröße 0,3 µm, verschlechtern sich die Hafteigenschaften. Je geringer die mittlere Teilchengröße des Copolymers ist, desto besser sind die Hafteigenschaften. Beträgt die mittlere Teilchengröße jedoch 0,05 µm oder weniger, wird die Viskosität der Copolymeremulsion zu hoch und die Zugänglichkeit der Verfahren der Copolymerherstellung verringert sich. Die durchschnittliche Teilchengröße des Copolymers liegt also vorzugsweise bei über 0,05 µm. Demgemäß liegt die besonders bevorzugte durchschnittliche Teilchengröße des thermoplastischen Harzes bei 0,06 bis 0,12 µm.

Die Klebezusammensetzung, die ein Copolymer mit einem Gelgehalt von 3 bis 83% umfaßt, zeigt ausgezeichnete Hafteigenschaften. In dem Fall, in dem die durchschnittliche Teilchengröße des Copolymers 0,3 µm übersteigt und der Gelgehalt unter 20% liegt, neigt die resultierende wärmeempfindliche Klebezusammensetzung zu einer verringerten Bindekraft, und das resultierende wärmeempfindliche Klebeblatt würde, wenn es aktiviert und auf die Oberfläche eines Gegenstandes aufgebracht wird, eine lange Zeit (mehrere Stunden) benötigen, um zu einer festen Haftung zu führen, mit dem Ergebnis, daß das erhaltene Klebeblatt, wenn es als Etikett auf eine Flasche von geringem Durchmesser oder ähnlichem aufgebracht wird, das Problem ergeben würde, daß das aufgetragene Blatt oder Etikett sich leicht teilweise von der Flaschenoberfläche abhebt. Ist die durchschnittliche Teilchengröße des Copolymers 0,3 µm oder geringer, besitzt die resultierende Klebezusammensetzung ausgezeichnete Hafteigenschaften und weist deswegen die Probleme einer Abhebung der Ecken der Etiketten von der Flaschenoberfläche nicht auf, selbst wenn der Gelgehalt unter 20% liegt. Ist der Gelgehalt jedoch geringer als 3%, ist es schwierig, das Abheben der Ecken zu verhindern, selbst wenn die durchschnittliche Teilchengröße 0,3 µm oder weniger beträgt. Überschreitet der Gelgehalt 83%, verschlechtern sich die Hafteigenschaften gleichmaßen, und es würde sich das Problem ergeben, daß das Etikett, wenn es auf eine Flasche mit einem geringen Durchmesser aufgebracht wird, sich wahrscheinlich von der Flaschenoberfläche abhebt. Demgemäß beträgt der Gelgehalt vorzugsweise 5 bis 60%, besonders bevorzugt 5 bis 40%.

Um zu verhindern, daß sich das Etikett von der Oberfläche einer Flasche mit einem geringen Durchmesser (im Bereich von etwa 8 bis 20 mm) abhebt, muß das thermoplastische Harz beide Bedingungen einer durchschnittlichen Teilchengröße von 0,3 µm oder weniger und eines Gelgehalts von 3 bis 83% erfüllen.

Dabei kann die mittlere Teilchengröße des thermoplastischen Harzes mit einem Teilchengrößebestimmer oder durch Beobachtung mit einem Elektronenmikroskop bestimmt werden. Der Gelgehalt des Copolymers kann nach dem folgenden Verfahren bestimmt werden. Die Copolymeremulsion wird auf eine Glasplatte mit einem Rahmen gegossen und bei Raumtemperatur luftgetrocknet, um eine Folienprobe mit einer Dicke von etwa 1 mm herzustellen. Eine bestimmte Menge (etwa 0,3 g) der Folienprobe wird 48 Stunden lang bei Raumtemperatur in 100 ml Toluol eingetaucht, und die erhaltene Mischung wird durch ein 300 Mesh-Metallsieb filtriert. Nach dem Trocknen wird das Gewicht des erhaltenen Rückstands bestimmt. Der Gelgehalt wird durch die Gewichtsprozent des trocknen Rückstands, bezogen auf die Folienprobe, angegeben. Der Gelgehalt wird also durch die folgende Gleichung wiedergegeben:

$$\text{Gelgehalt (Gew.-%)} = 100 \times W_1/W_0$$

worin  $W_1$  das Trockengewicht des Rückstandes bezeichnet und  $W_0$  das Gewicht der Folienprobe.

Besitzt das Copolymer, das als thermoplastisches Harz verwendet wird, eine Glasübergangstemperatur von 30°C oder darüber, besitzt die resultierende Klebezusammensetzung eine ausgezeichnete Gleitfähigkeit. Eine bevorzugte Glasübergangstemperatur, die eine ausgezeichnete Gleitfähigkeit gewährleistet, beträgt 40°C oder mehr, und eine Glasübergangstemperatur von 50°C oder darüber wird besonders bevorzugt. Je höher die Glasübergangstemperatur ist, desto besser ist die Gleitfähigkeit. Überschreitet die Glasübergangstemperatur jedoch 70°C, besitzt die Oberfläche des wärmeempfindlichen Klebeblatts, das durch Beschichten einer Oberfläche eines Trägers mit der wärmeempfindlichen Klebezusammensetzung beschichtet ist, gelegentlich eine verringerte Festigkeit, und in diesem Fall ist es schwierig, auf der beschichteten Oberfläche eine Beschriftung zu erzeugen. Soll also eine Beschriftung auf der Oberfläche, die mit der wärmeempfindlichen Klebezusammensetzung beschichtet ist, erzeugt werden, wird es bevorzugt, daß die Glasübergangstemperatur des Copolymers zwischen 30 und 70°C liegt. Liegt die Glasübergangstemperatur andererseits unter 30°C, wird gewöhnlich eine schlechtere Gleitfähigkeit erzielt.

Der hier verwendete Ausdruck "Gleitfähigkeit" bezieht sich auf das folgende Phänomen. Ein wärmeempfindliches Klebeblatt wird normalerweise in Form einer Rolle oder eines Stapels gelagert oder gehandhabt. In dieser Form ist die Oberfläche des Blatts, das mit der wärmeempfindlichen Klebezusammensetzung beschichtet ist, in direktem Kontakt mit dem Träger. Demnach haftet die Oberfläche, die mit der wärmeempfindlichen Klebezusammensetzung beschichtet ist, gelegentlich an dem Träger. Dieses Phänomen wird mit "Blocking" bezeichnet. Besitzt ein wärmeempfindliches Klebeblatt eine gute Gleitfähigkeit, haftet die Oberfläche, die mit einer wärmeempfindlichen Klebezusammensetzung beschichtet ist, nicht an dem Träger, selbst wenn das Blatt in Form einer Rolle oder eines Stapels gelagert wird.

Das Copolymer für die Verwendung als thermoplastisches Harz kann durch ein konventionelles Emulsionspolymerisationsverfahren hergestellt werden, sofern das erhaltene thermoplastische Harz eine durchschnittliche Teilchengröße von 0,3 µm oder weniger und einen Gelgehalt von 3 bis 83% besitzt. Das Emulsionspolymerisationsverfahren kann z. B. die Batchpolymerisation, semi-Batchpolymerisation, kontinuierliche Polymerisation, Keimpolymerisation oder ähnliches sein. Das Verfahren der Zugabe der Reaktanten und Additive für die Emulsionspolymerisation ist nicht besonders beschränkt und kann die batchweise Zugabe, portionsweise Zugabe oder kontinuierliche Zugabe sein. Übliche Emulgierungsmittel, Polymerisationsinitiatoren, Kettenübertragungsmittel und ähnliche, die alle bekannt sind, können auf übliche Weise in der Polymerisation verwendet werden.

Das Emulgierungsmittel schließt beispielsweise ein amphoterer oberflächenaktives Mittel, ein anionisches oberflächenaktives Mittel, ein nicht-ionisches oberflächenaktives Mittel und ähnliche ein. Das amphotere oberflächenaktive Mittel schließt beispielsweise solche ein, die als anionische Einheit ein Carbonsäuresalz, das Salz eines Schwefelsäureesters, Salze der Sulfonsäure und ähnliche besitzen, und solche, die als kationische Einheit ein Aminsalz, ein quartäres Ammoniumsalz oder ähnliche besitzen.

Spezifische Beispiele sind Laurylbetain, Stearylbetain, Lauryl-β-alanin, Stearyl-β-alanin und ähnliche. Das anionische oberflächenaktive Mittel schließt z. B. Sulfate höherer Alkohole, Alkylbenzolsulfonsäuresalze, aliphatische Sulfonsäuresalze und ähnliche ein. Spezifische Beispiele hierfür sind Natriumdodecylbenzolsulfonat, Natriumlaurylsulfat, Natriumdodecyl-diphenyletherdisulfonat und ähnliche. Das nicht-ionische oberflächenaktive Mittel schließt z. B. ein: Alkylether, Alkylester und Alkylarylether gewöhnlichen Polyethylenglycols. Spezifische Beispiele hierfür sind Poly(Polymerisationsgrad 1 bis 30)oxyethylen- $C_5$  bis  $C_{30}$ -Alkylester, Poly(Polymerisationsgrad 1 bis 30)oxyethylen-( $C_1$  bis  $C_{20}$ -alkyl)arylether und ähnliche. Diese Emulgierungsmittel können allein benutzt werden, oder mindestens zwei von ihnen können in Kombination verwendet werden. Die Menge des Emulgierungsmittels kann im gewöhnlicherweise verwendeten Bereich liegen, und üblicherweise liegt sie bei 0,05 bis 5 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile der Monomerverbindungen.

Der Polymerisationsinitiator schließt z. B. anorganische Polymerisationsinitiatoren wie Kaliumpersulfat, Ammoniumpersulfat und Natriumpersulfat, organische Polymerisationsinitiatoren wie Hydroperoxide (z. B. Cumolhydroperoxid, Diisopropylbenzolperoxid, p-Menthanhydroperoxid usw.), Peroxide (z. B. Benzoylperoxid, Laurylperoxid usw.), Azoverbindungen (z. B. Azobisisobutyronitril usw.) und Polymerisationsinitiatoren vom Redox-typ, die erhalten werden, indem man die oben genannten Polymerisationsinitiatoren mit einem Reduktionsmittel wie Eisensulfat kombiniert, ein. Diese Initiatoren können allein oder als Kombination von wenigstens zwei von diesen verwendet werden. Die Menge des Initiators ist nicht besonders beschränkt und kann 0,1 bis 5 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile der Monomerverbindungen betragen.

Das Kettenübertragungsmittel schließt z. B. ein: phenolische Verbindungen wie α-Methylstyroldimer, Terpinolen, 2,6-Di-t-butyl-4-methylphenol, styliertes Phenol und ähnliche, Allylverbindungen wie Allylalkohol und ähnliche, Vinyletherverbindungen wie α-Benzylloxystyrol, α-Benzylloxyacrylnitril, α-Benzylloxyacrylamid und ähnliche, Aldehydverbindungen wie Acrolein, Methacrolein, Benzaldehyd und ähnliche, aromatische Verbindungen wie Toluol, Triphenylmethan, Pentaphenylethan und ähnliche, Mercaptanverbindungen wie t-Dodecylmercaptan, n-Octylmercaptan und ähnliche, Xanthogenverbindungen wie Dimethylxanthogendisulfid und ähnliche, Thiuramverbindungen wie Tetramethylthiuramdisulfid und ähnliche, Thioglycolsäure(ester)-Verbindungen wie Thioglycolsäure, Octylthioglycolat und ähnliche, halogenierte Kohlenwasserstoffverbindungen wie Dichlormethan, Dibrommethan, Kohlentetrabromid, 1,1,1-Trichlortoluol und ähnliche und alkoholische Verbindungen wie t-Crotylalkohol und ähnliche. Diese Kettenübertragungsmittel können allein oder in Kombination von mindestens zwei dieser Verbindungen verwendet werden. Die Menge des Kettenübertragungsmittels liegt gewöhnlich bei 0,1 bis 20 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile der Monomerverbindungen.

Die Monomerverbindungen zur Verwendung bei der Herstellung des Copolymers schließen z. B. Verbindun-

gen ein, die konjugierte Doppelbindungen enthalten, wie Butadien, Isopren, Butylen und ähnliche, aromatische Vinylverbindungen wie Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und ähnliche, ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und ähnliche, ethylenisch ungesättigte Carbonsäureester wie Methyl(meth)acrylat, Butyl(meth)-acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat und ähnliche, Vinylcyanidverbindungen wie Acrylnitril, Methacrylnitril und ähnliche, Amidohaltige Vinylverbindungen wie Acrylamid, N-Methylolacrylamid und ähnliche, Hydroxyl-haltige Vinylverbindungen wie 2-Hydroxyethylacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, Silikon-haltige Verbindungen wie Vinyltriethoxysilan,  $\gamma$ -Methacryloxypropyltriethoxysilan und ähnliche und bifunktionelle Monomere wie Divinylbenzol, Ethylenglykoldimethacrylat und ähnliche. Um die Copolymerisation durchzuführen, werden mindestens zwei der Monomerverbindungen in Kombination verwendet.

Es wird bevorzugt, daß das thermoplastische Harz zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung ein Copolymer ist, das umfaßt: (a) wenigstens ein Mitglied, ausgewählt aus der Gruppe, die aus Styrol, Methyl(meth)acrylat und Acrylnitril besteht, und (b) wenigstens ein Mitglied, ausgewählt aus der Gruppe, die aus Butadien, Isopren, Butylen und einem  $C_4$ - bis  $C_{18}$ -Alkylester der (Meth)acrylsäure besteht.

Die Anteile von (a) und (b) können aus einem weiten Bereich geeignet gewählt werden, es wird jedoch generell bevorzugt, daß das Copolymer etwa 60 bis 90 Gew.-% von (a) und 40 bis 10 Gew.-% von (b) umfaßt. Falls gewünscht, kann das Copolymer weiter wenigstens eine ungesättigte Carbonsäure umfassen, die ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Fumarsäure, Itaconsäure, Methacrylsäure und Acrylsäure besteht, in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-Teilen, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-Teilen, pro 100 Gew.-Teile der Gesamtmenge von (a) und (b).

Da die Verwendung eines styrolhaltigen Copolymers zu ausgezeichneten Hafteigenschaften führt, ist es besonders bevorzugt, daß das thermoplastische Harz zur Verwendung gemäß der vorliegenden Erfindung ein Copolymer ist, das Styrol enthält. Die Menge an Styrol im Copolymer liegt vorzugsweise bei 40 Gew.-% oder mehr, besonders bevorzugt 50 Gew.-% oder mehr, insbesondere 60 Gew.-% oder mehr. In diesem Fall ist es bevorzugt, daß die obere Grenze des Styrolgehalts im Copolymer 80 Gew.-%, vorzugsweise 70 Gew.-%, beträgt.

Ein Copolymer, das eine große Menge Styrol enthält, besitzt eine hohe Glasübergangstemperatur und dessen Verwendung führt zu ausgezeichneten Gleiteigenschaften. Ein Copolymer, das weniger als 40 Gew.-% Styrol enthält, besitzt eine niedrige Glasübergangstemperatur und dessen Verwendung führt zu einer schlechten Gleitfähigkeit. Im Fall, daß ein Copolymer mit einem Styrolgehalt von weniger als 40 Gew.-% verwendet wird, verringert sich die Glasübergangstemperatur des Copolymers, aber kann bei 30°C oder mehr gehalten werden, indem ein anderes Comonomer oder andere Comonomere, die dem resultierenden Copolymer eine hohe Glasübergangstemperatur verleihen können, verwendet werden, wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Acrylnitril, Vinylchlorid oder ähnliche.

Bevorzugt als Copolymer verwendet werden beispielsweise: Styrol-Butadien-Copolymer, Styrol-(Meth)acrylat-Copolymer, Styrol-Butadien-(Meth)acrylat-Copolymer und diese Copolymere, die mit ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren modifiziert sind.

Durch geeignete Auswahl der Monomere und der Zusätze (z. B. eines Emulgators, eines Initiators, eines Kettenübertragungsmittels usw.) und der Polymerisationsbedingungen wird das gewünschte Copolymer mit der gewünschten Teilchengröße und dem gewünschten Gelgehalt erhalten. Auswahl der Zusätze und der Polymerisationsbedingungen liegen im Können des Fachmanns. Wird beispielsweise Wasser, das als Polymerisationsmedium oder Emulgierungsmittel verwendet werden soll, in großen Mengen, bezogen auf die Menge der Monomere, eingesetzt, ergibt sich ein Copolymer mit einer kleineren durchschnittlichen Teilchengröße. Die Verwendung großer Mengen eines Kettenübertragungsmittels verringert den Gelgehalt des resultierenden Copolymers. Durch geeignete Auswahl der Mengen von Ausgangsmonomeren, Zusätzen und Polymerisationsbedingungen wird das gewünschte Copolymer mit der gewünschten mittleren Teilchengröße und dem gewünschten Gelgehalt erhalten.

Das so erhaltene thermoplastische Harz, das zur Herstellung der erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Klebezusammensetzung benutzt wird und in dieser enthalten ist, liegt gewöhnlich in Form einer Emulsion vor, die einen Feststoffgehalt von 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 40–60 Gew.-%, aufweist.

## (2) Fester Weichmacher

Die festen Weichmacher, die zusammen mit dem Copolymer, das als thermoplastisches Harz eingesetzt wird, verwendet werden können, sind Ester der Benzoesäure, Caprylsäure, Zitronensäure, Phthalsäure und Phosphorsäure und Sulfonamidderivate, die gewöhnlich als Weichmacher angesprochen werden und die vorzugsweise einen Schmelzpunkt von 50 bis 100°C besitzen, besonders bevorzugt 60 bis 80°C. Bevorzugte Beispiele solcher fester Weichmacher schließen ein: Diphenylphthalat (Schmelzpunkt 65°C), Dicyclohexylphthalat (Schmelzpunkt 63 bis 65°C), Dihydroabietylphthalat (Schmelzpunkt 65°C), Dimethylisophthalat (Schmelzpunkt 66 bis 67°C), Diisohexylphthalat, Sucrosebenzoat, Ethylglycoldibenzoat (Schmelzpunkt 70°C), Trimethylolthantribenzoat (Schmelzpunkt 73°C), Glycerintribenzoat, Pentaerythrittrabenzoat (Schmelzpunkt 95°C), Sucroseoctaacetat (Schmelzpunkt 89°C), Tricyclohexylcitrat (Schmelzpunkt 57°C), N-Cyclohexyl-p-toluolsulfonamid (Schmelzpunkt 86°C) und ähnliche. Ist der Schmelzpunkt des Weichmachers geringer als 50°C, resultiert eine geringe Gleitfähigkeit, während Weichmacher mit einem Schmelzpunkt über 100°C durch Erwärmen schlecht aktiviert werden.

Der feste Weichmacher schmilzt, wenn er zur Aktivierung auf eine Temperatur nicht unter seinem Schmelzpunkt erwärmt wird, und erweicht das thermoplastische Harz und ergibt dadurch eine klebrige Klebmasse, die als wärmeempfindliche Klebezusammensetzung wirkt. Der Zeitabschnitt, während dessen die Zusammensetzung klebrig bleibt, variiert in Abhängigkeit von der Art des verwendeten festen Weichmachers. Um die Klebrigkeit für eine lange Zeit zu erhalten, wird es bevorzugt, Dicyclohexylphthalat zu verwenden.

Der obige feste Weichmacher kann allein oder als Kombination von mindestens zwei dieser Weichmacher verwendet werden.

Bevorzugt besitzt der feste Weichmacher eine mittlere Teilchengröße im Bereich von 2 bis 10  $\mu\text{m}$ , insbesondere 3 bis 7  $\mu\text{m}$ . Ist die mittlere Teilchengröße geringer als 2  $\mu\text{m}$ , wird gewöhnlich eine geringe Gleitfähigkeit erreicht. Ist andererseits die mittlere Teilchengröße höher als 10  $\mu\text{m}$ , ist es unwahrscheinlich, daß die resultierende wärmeempfindliche Klebezusammensetzung, wenn sie auf einen Träger aufgebracht ist, um ein Etikett zu ergeben, schnell klebrig wird, da es eine lange Zeit beansprucht, bis ein solcher fester Weichmacher geschmolzen ist. Die durchschnittliche Teilchengröße des festen Weichmachers kann mit einem Teilchengrößemeßgerät oder durch Beobachtung mit einem Elektronenmikroskop bestimmt werden.

Zur Einstellung der durchschnittlichen Teilchengröße des festen Weichmachers auf den oben genannten Bereich wird der feste Weichmacher mit einem Dispergierungsmittel und Wasser gemischt, und die resultierende Mischung wird zweckmäßig in einer Kugelmühle, in einer Sandmühle oder ähnlichem pulverisiert. Das Dispergierungsmittel, das verwendet werden kann, schließt beispielsweise ein:

wasserlösliche Polymere wie Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Polyvinylalkohol, Poly(methyl)acrylat (z. B. Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze), Polystyrolsulfonsäuresalze (z. B. Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze), Gelatine und ähnliche und oberflächenaktive Mittel wie anionische oberflächenaktive Mittel, nichtionische oberflächenaktive Mittel und ähnliche. Das anionische oberflächenaktive Mittel schließt beispielsweise Salze von Fettsäuren (insbesondere  $\text{C}_5$ - bis  $\text{C}_{30}$ -Fettsäuren), Salze von Alkylsulfaten (insbesondere  $\text{C}_5$ - bis  $\text{C}_{30}$ -Alkylsulfate), Salze von Alkylbenzolsulfonsäuren (z. B. ( $\text{C}_5$ — $\text{C}_{30}$ -Alkyl)benzolsulfonsäuren), Salze von Alkyl-naphthalinsulfonsäuren (z. B. ( $\text{C}_5$ — $\text{C}_{30}$ -Alkyl)naphthalinsulfonsäuren), Alkylsulfosuccinatsalze (z. B. ( $\text{C}_5$ — $\text{C}_{30}$ -Alkyl)sulfosuccinatsalze), Salze von Alkyldiphenyletherdisulfonaten (z. B. ( $\text{C}_5$ — $\text{C}_{30}$ -Alkyl)diphenyletherdisulfonate), Salze von Alkylphosphaten (z. B. ( $\text{C}_5$ — $\text{C}_{30}$ -Alkyl)phosphaten), Salze von Polyoxyethylenalkyl- oder Alkylarylsulfaten (z. B. Polyoxyethylen- $\text{C}_5$ — $\text{C}_{30}$ -alkyl- oder ( $\text{C}_1$ — $\text{C}_{20}$ -Alkyl)phenylsulfaten) und ähnliche ein. Die nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittel schließen z. B. ein:

Polyoxyethylenalkyl- (z. B.  $\text{C}_5$ — $\text{C}_{30}$ -ether, Polyoxyethylenalkylaryl- (z. B. ( $\text{C}_1$ — $\text{C}_{20}$ -Alkyl)phenyl)ether, Polymere oder Copolymere von Ethylenoxid wie Polyoxyethylene oder Oxyethylenoxypropylen-Blockcopolymere, Sorbitan-Fettsäure- (z. B.  $\text{C}_5$ — $\text{C}_{30}$ )Ester, Polyoxyethylen Sorbitan-Fettsäure- (z. B.  $\text{C}_5$ — $\text{C}_{30}$ )Ester, Polyoxyethylensorbitan-Fettsäure- (z. B.  $\text{C}_5$ — $\text{C}_{30}$ )Ester, Glycerin-Fettsäure- (z. B.  $\text{C}_5$ — $\text{C}_{30}$ )Ester, Polyoxyethylen-Fettsäure- (z. B.  $\text{C}_5$ — $\text{C}_{30}$ )Ester, Polyoxyethylenalkyl- (z. B.  $\text{C}_5$ — $\text{C}_{30}$ -amine, Alkylalkanol- (z. B.  $\text{C}_5$ — $\text{C}_{30}$ -amide und ähnliche. Jede in den oben genannten Dispergierungsmitteln enthaltene Polyoxyethylen-Einheit besitzt gewöhnlich einen Polymerisationsgrad von etwa 1 bis 30. Die oben genannten Salze sind vorzugsweise Salze eines Alkalimetalls wie Natrium oder Kalium oder Ammoniumsalze.

Das Verhältnis des Dispergierungsmittels zum festen Weichmacher kann aus einem weiten Bereich geeignet ausgewählt werden, es ist jedoch grundsätzlich bevorzugt, das Dispergierungsmittel in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-Teilen, insbesondere 1 bis 5 Gew.-Teilen, pro 100 Gew.-Teile des festen Weichmachers zu verwenden. Beträgt die Menge des Dispergierungsmittels weniger als 0,5 Gew.-Teile, wird der feste Weichmacher grundsätzlich nicht hinreichend dispergiert, und die fein verteilten Primärpartikel neigen dazu, sich erneut zu agglomerieren. Andererseits würde die Verwendung von mehr als 10 Gew.-Teilen Dispergierungsmittel zu verschlechterten Hafteigenschaften führen.

### (3) Wärmeempfindliche Klebezusammensetzung

In der erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Klebezusammensetzung ist das Verhältnis von festem Weichmacher zu thermoplastischem Harz derart, daß 50 bis 300 Gew.-Teile, vorzugsweise 100 bis 250 Gew.-Teile, des festen Weichmachers pro 100 Gew.-Teile des thermoplastischen Harzes verwendet werden. Ist die Menge des festen Weichmachers geringer als 50 Gew.-Teile, wird die erhaltene wärmeempfindliche Klebezusammensetzung normalerweise nicht klebrig und zeigt schlechte Hafteigenschaften und eine schlechte Gleitfähigkeit. Die Verwendung von mehr als 300 Gew.-Teilen festen Weichmachers führt zu einer wärmeempfindlichen Klebezusammensetzung, die dazu neigt, nur über einen kurzen Zeitraum hin klebrig zu bleiben.

Falls gewünscht, können der wärmeempfindlichen Klebezusammensetzung Klebrigmacher in einer effektiven Menge, z. B. zur Verleihung noch besserer Klebeeigenschaften, zugesetzt werden. Beispiele von Klebrigmachern schließen die gewöhnlich im Stand der Technik verwendeten ein, wie Klebrigmacher auf Terpentinharzbasis, Klebrigmacher auf Phenolharzbasis, Klebrigmacher auf Terpenharzbasis, Klebrigmacher auf Petroleumharzbasis usw. Die Klebrigmacher auf Terpentinharzbasis schließen z. B. ein: Abietinsäureharze, deren hydrierte Formen, Maleinsäureaddukte und deren Metallsalze und Esterverbindungen, die aus Abietinsäureharzen oder deren hydrierten Formen durch Veresterung mit einem Alkohol (z. B. Glycerin, Pentaerythrit, Ethylenglycol, Diethylenglycol usw.) hergestellt wurden, und andere verarbeitete Terpentinharze. Bevorzugte Beispiele von Klebrigmachern auf Terpenbasis schließen Homopolymere und Copolymere von  $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen, Dipenten und ähnliche, Terpenphenol-Copolymere und hydrierte Formen dieser Polymere ein.

Bevorzugt wird ein Klebrigmacher verwendet, der einen Erweichungspunkt von 70 bis 150°C besitzt und der in Form einer Emulsion vorliegt. Ist der Erweichungspunkt geringer als 70°C, neigt die wärmeempfindliche Klebezusammensetzung zum Anhaften (Blocking), während bei Überschreitung von 150°C das resultierende wärmeempfindliche Klebeblatt gewöhnlich nicht klebrig wird, wenn es zur Aktivierung erhitzt wird.

Wird ein Klebrigmacher verwendet, beträgt das bevorzugte Verhältnis 10 bis 150 Gew.-Teile, vorzugsweise 30 bis 100 Gew.-Teile, des Klebrigmachers pro 100 Gew.-Teile des thermoplastischen Harzes. Bei Verwendung von weniger als 10 Gew.-Teilen des Klebrigmachers werden häufig nur geringe Verbesserungen bei den Klebeeigenschaften erzielt, während bei einer Menge an Klebrigmacher von über 100 Gew.-Teilen die resultierende wärmeempfindliche Klebezusammensetzung zu einer verringerten Gleitfähigkeit neigt.

Wird es gewünscht, ein Anhaften (Blocking) zu verhindern, ist es möglich, der wärmeempfindlichen Klebezusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung einen Gleitfähigmacher (wie Stärke, Mehl, Ton, Siliziumdioxid usw.) in Form eines Pulvers oder in Form einer Emulsion zuzusetzen oder feine Polyolefinteilchen in Form einer Dispersion. Werden solche Gleitfähigmacher oder feine Polyolefinteilchen verwendet, werden sie bevorzugt in einer Menge von 10 bis 100 Gew.-Teilen, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-Teilen, pro 100 Gew.-Teile des thermoplastischen Harzes eingesetzt. 5

Falls gewünscht, kann durch Einstellen der Viskosität der wärmeempfindlichen Klebezusammensetzung auf einen bestimmten Bereich die Ausfällung, Agglomeration oder ungleichmäßige Verteilung des festen Weichmachers in der wärmeempfindlichen Klebezusammensetzung verhindert werden, wenn die Zusammensetzung über einen langen Zeitraum gelagert wird, bevor das wärmeempfindliche Klebeblatt hergestellt wird und die Zusammensetzung auf einen Träger aufgebracht wird. Dadurch ist es möglich, wärmeempfindliche Klebeblätter mit stabilen Eigenschaften zu erzeugen, oder die wärmeempfindliche Klebezusammensetzung kann schnell auf den Träger aufgetragen werden. Die wärmeempfindliche Klebezusammensetzung mit einer Viskosität im spezifischen Bereich ist ausgezeichnet geeignet zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Klebeblatts, da die Menge der aufzutragenden Zusammensetzung leicht gesteuert werden kann. Es ist zusätzlich festgestellt worden, daß durch Einstellung der Viskosität die Verschlechterung der Hafteigenschaften, die durch unerwünschte Wanderung oder unerwünschtes Eindringen der wärmeempfindlichen Klebezusammensetzung in den Träger verursacht wird, verhindert werden kann. 10 15

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung kann die Viskosität (Brookfield-Viskosität) der wärmeempfindlichen Klebezusammensetzung gemäß dieser Erfindung in einem Bereich von 2000 bis 30 000 mPa·s, vorzugsweise 3000 bis 15 000 mPa·s, bestimmt mit einem Brookfield-Viskosimeter bei 25°C und 6 UpM, liegen. Besitzt die wärmeempfindliche Klebezusammensetzung eine Viskosität in diesem Bereich, können die oben genannten Wirkungen erreicht werden, wenn das wärmeempfindliche Klebeblatt hergestellt wird, indem ein Träger mit der wärmeempfindlichen Klebezusammensetzung bei einer Temperatur zwischen Raumtemperatur und einer relativ hohen Temperatur von etwa 50°C beschichtet wird. 20 25

Gemäß einer anderen Ausführungsform der Erfindung besitzt die wärmeempfindliche Klebezusammensetzung eine Viskosität (Brookfield-Viskosität) von 15 000 bis 100 000 mPa·s, vorzugsweise 15 000 bis 50 000 mPa·s, bestimmt mit einem Brookfield-Viskosimeter bei 25°C und 6 UpM, und eine Viskosität von 15 000 mPa·s oder weniger (vorzugsweise 3000 bis 13 000 mPa·s), bestimmt mit einem Brookfield-Viskosimeter bei 50°C und 6 UpM. Besitzt die wärmeempfindliche Klebezusammensetzung eine Viskosität in diesem Bereich, können die oben genannten Wirkungen erreicht werden, wenn das wärmeempfindliche Aufzeichnungsblatt hergestellt wird, indem die wärmeempfindliche Klebezusammensetzung auf einen Träger bei einer relativ hohen Temperatur von etwa 50°C aufgetragen wird. Wird die Viskosität auf diesen Bereich eingestellt, wird ein Absetzen, eine Agglomeration und ungleichmäßige Verteilung des festen Weichmachers in der Klebezusammensetzung bemerkenswert gut verhindert, wenn die Zusammensetzung gelagert wird. 30 35

Ist die Brookfield-Viskosität geringer als 3000 mPa·s bei 25°C und 6 UpM, ist es oft schwierig, die obigen Wirkungen zu erreichen, und wenn die Viskosität geringer ist als 2000 mPa·s, können die obigen Wirkungen nicht erreicht werden. Übersteigt andererseits die Viskosität 15 000 mPa·s, ist es vergleichsweise schwierig, die wärmeempfindliche Klebezusammensetzung auf einen Träger bei Raumtemperatur aufzutragen, und die wärmeempfindliche Klebezusammensetzung mit einer Viskosität über 30 000 mPa·s kann häufig nicht gleichmäßig oder regelmäßig auf dem Träger verteilt werden. Selbst wenn jedoch die wärmeempfindliche Klebezusammensetzung eine Viskosität von 15 000 mPa·s oder mehr bei 25°C und 6 UpM besitzt, wenn die Zusammensetzung eines Viskosität im Bereich von 3000 bis 15 000 mPa·s besitzt, bestimmt mit einem Brookfield-Viskosimeter bei 6 UpM bei einer Temperatur, die geringer ist als der Schmelzpunkt des festen Weichmachers, vorzugsweise unter Erwärmung auf eine Temperatur von 50°C oder weniger, kann die Zusammensetzung leicht auf einen Träger bei einer Temperatur aufgetragen werden, die geringer ist als der Schmelzpunkt des festen Weichmachers, oder unter Erhitzen auf etwa 50°C oder weniger. Übersteigt jedoch die Viskosität 100 000 mPa·s bei 25°C, ergeben sich einige Schwierigkeiten bei der Handhabung der wärmeempfindlichen Klebezusammensetzung. 40 45

Überschreitet die Erwärmungstemperatur den Schmelzpunkt des festen Weichmachers, beginnt der feste Weichmacher zu schmelzen und die wärmeempfindliche Klebezusammensetzung wird klebrig, was nicht erwünscht ist. Andererseits ist es bevorzugt, die erfindungsgemäße wärmeempfindliche Klebezusammensetzung auf einen Temperaturbereich geringer als der Schmelzpunkt des festen Weichmachers oder auf 50°C oder weniger zu erwärmen, da es möglich ist, die Bildung von unerwünschten Feststoffen zu verhindern, die ansonsten gebildet würden, wenn die wärmeempfindliche Klebezusammensetzung einen längeren Zeitraum erwärmt wird. Derartige feste Anteile werden gebildet nach dem Trocknen eines Teils der wärmeempfindlichen Klebezusammensetzung während des Erhitzens über einen längeren Zeitraum und verhindern die Bildung einer gleichmäßigen Überzugsschicht aus wärmeempfindlicher Klebezusammensetzung auf der Oberfläche des Trägers. 50 55

Die Viskosität der wärmeempfindlichen Klebezusammensetzung kann unter Verwendung einer effektiven Menge eines Verdickungsmittels eingestellt werden. Die Verdickungsmittel, die in der Erfindung verwendet werden können, sind solche, die im Stand der Technik gewöhnlich eingesetzt werden, und schließen beispielsweise ein: anorganische Pigmente wie Beidellit, Hectorit, Montmorillonit, Bentonit, Saponit, Magnesiumcarbonat, Siliziumoxid, Glimmer, Aluminiumoxid und ähnliche, Cellulose-Derivate wie Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose und ähnliche, Proteine wie Casein, Natriumcaseinat, Ammoniumcaseinat und ähnliche, Polyurethane wie Polyoxypropylenglycoldiisocyanat-Copolymer und Polyoxypropylen-Polyoxyethylenglycoldiisocyanat-Blockcopolymer, Polymere auf Alginsäurebasis wie Natriumalginat, Propylenglycolalginat, Acrylharze wie Poly(meth)acrylat (z. B. Poly(meth)acrylsäure oder deren Salze wie Natrium-, Kalium-, oder Ammoniumsalze), Poly(C<sub>1</sub>—C<sub>5</sub>)alkyl(meth)acrylat (z. B. Polymethyl(meth)acrylat, Polyhydroxyethyl(meth)acrylat, Poly-(C<sub>3</sub>—C<sub>30</sub>)alkylpolyoxyethylenacrylat, Polymere vom Polyvinyltyp wie Polyvi- 60 65

nylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Methylvinylether-Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Polyvinylbenzylether und ähnliche, Polymere vom Polyethertyp wie Polyethylenglycolether, Polypropylenglycolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Copolymere und ähnliche.

Jede der obigen Verbindungen, die als Verdickungsmittel benutzt werden soll, kann im voraus mit einer thermoplastischen Harzemulsion gemischt werden, um die Viskosität der thermoplastischen Harzemulsion einzustellen. Die Emulsion wird dann mit dem festen Weichmacher und gegebenenfalls den anderen Komponenten gemischt, um dadurch eine wärmeempfindliche Klebezusammensetzung mit der gewünschten Viskosität herzustellen. Alternativ kann das Verdickungsmittel zu einer wärmeempfindlichen Klebezusammensetzung zugesetzt werden, um so deren Viskosität einzustellen.

Das Verdickungsmittel, das normalerweise fest ist, wie die oben aufgezählten anorganischen Pigmente, Cellulosederivate oder Casein, wird vorzugsweise dispergiert oder gelöst in Wasser oder heißem Wasser verwendet. Solche festen Verdickungsmittel können durch Zugabe des Verdickungsmittels zu Wasser oder heißem Wasser und Rühren der Mischung dispergiert oder gelöst werden. Andererseits wird das Verdickungsmittel in Form einer Emulsion grundsätzlich als solche zu der thermoplastischen Harzemulsion oder einer wärmeempfindlichen Klebezusammensetzung zugesetzt, worauf gerührt wird. Besitzt das emulsionsartige Verdickungsmittel eine hohe Konzentration oder hohe Viskosität und ist sie deshalb schwer zu handhaben, kann sie verdünnt mit Wasser verwendet werden.

Das Verdickungsmittel wird in einer Menge zugesetzt, die geeignet ist, der erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Klebezusammensetzung die gewünschte Viskosität zu verleihen. Einige der oben genannten Verdickungsmittel haben eine geringe Verdickungswirkung und verleihen die gewünschte Viskosität nur, wenn sie in großen Mengen eingesetzt werden. Einige der Verdickungsmittel können u. U. die Hafteigenschaften der wärmeempfindlichen Klebezusammensetzung beeinträchtigen. Insbesondere wenn das Verdickungsmittel in großer Menge eingesetzt wird, können die Hafteigenschaften der wärmeempfindlichen Klebezusammensetzung beeinträchtigt werden. Aus diesem Grund wird es bevorzugt, ein Verdickungsmittel zu verwenden, das selbst bei Verwendung in geringen Mengen eine ausgezeichnete Verdickungswirkung zeigt und die Hafteigenschaften nicht beeinträchtigt.

Beispiele solcher Verdickungsmittel, die zu einer ausgezeichneten Verdickungswirkung führen und die Hafteigenschaften nicht beeinträchtigen, sind beispielsweise Hectorit, Bentonit, Carboxymethylcellulose, Hydroxymethylcellulose, Polyurethane wie Polyoxypopylenglycoldiisocyanat-Copolymere und Polyoxypopylen-Polyoxylethylenglycoldiisocyanat-Blockcopolymere, Acrylharze wie Poly(meth)acrylat, Polyalkyl(meth)acrylat und Polyalkylpolyoxyethylenacrylat, Methylvinylether-Maleinanhydrid-Copolymere, Propylenoxid-Ethylenoxid-Copolymere und ähnliche, die oben aufgezählt sind. Unter diesen sind Carboxymethylcellulose, Polyurethane, Acrylharze und Methylvinylether-Maleinanhydrid-Copolymere bevorzugt, da sie besonders gute Verdickungswirkungen ergeben.

Vor Zugabe des Verdickungsmittels sind die thermoplastische Harzemulsion und die wärmeempfindliche Klebezusammensetzung alkalisch unter den obigen Verdickungsmitteln führen viele Polymere vom Polyacrylat-typ zu einem Verdickungseffekt, wenn sie zu einer alkalischen Lösung zugegeben werden, und besitzen vor der Zugabe zu der thermoplastischen Harzemulsion und der wärmeempfindlichen Klebezusammensetzung eine geringe Viskosität mit dem Ergebnis, daß das Rühren leicht durchgeführt werden kann und sie unter dem Gesichtspunkt der Handhabung vorteilhaft sind. Acrylharze sind also sehr geeignet für die Verwendung in Kombination mit der thermoplastischen Harzemulsion oder der wärmeempfindlichen Klebezusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung.

Die Menge des Verdickungsmittels, das der wärmeempfindlichen Klebezusammensetzung zugegeben wird, ist eine Menge, die wirksam ist, um die gewünschte Viskosität der Zusammensetzung zu ergeben, und kann, abhängig von der Art des verwendeten Verdickungsmittels, variieren, liegt jedoch grundsätzlich im Bereich von 0,05 bis 50 Gew.-Teilen des Verdickungsmittels (berechnet als Feststoff) pro 100 Gew.-Teile thermoplastisches Harz. Ist die Menge des Verdickungsmittels geringer als 0,05 Gew.-Teile, reicht sie manchmal nicht aus, um die wärmeempfindliche Klebezusammensetzung mit der gewünschten Viskosität zu erhalten, während bei Mengen von mehr als 50 Gew.-Teilen die Hafteigenschaften der wärmeempfindlichen Klebezusammensetzung beeinträchtigt werden können.

Die wärmeempfindliche Klebezusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung liegt vorzugsweise in Form einer wäßrigen Dispersion vor, die als feste Komponenten ein thermoplastisches Harz und einen festen Weichmacher enthält. Falls gewünscht, können zusätzlich die oben genannten Klebrigmacher, Gleitfähigmacher, Verdickungsmittel und ähnliche als zusätzliche Komponenten in wirksamen Mengen zugegeben werden.

Zusätzlich zu diesen Komponenten kann die wärmeempfindliche Klebezusammensetzung weiterhin geringe Mengen eines Emulgierungsmittels und Spuren eines Polymerisationsinitiators und eines Kettentransfermittels enthalten, die zur Polymerisation eines Copolymers verwendet wurden, das als thermoplastisches Harz dient, und auch geringe Mengen eines Dispergierungsmittels, das für die Dispergierung des festen Weichmachers verwendet wird.

Vorzugsweise liegt die Menge des Emulgierungsmittels (in der Copolymerisation eingesetzt) in der erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Klebezusammensetzung im Bereich von 0,05 bis 5 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile des Copolymers. Es ist ebenfalls bevorzugt, die Menge des Dispergierungsmittels (verwendet zur Dispergierung des festen Weichmachers) in der erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Klebezusammensetzung in einem Bereich von 0,5 bis 10 Gew.-Teilen, insbesondere 1 bis 5 Gew.-Teilen, pro 100 Gew.-Teile des festen Weichmachers zu wählen.

Die wärmeempfindliche Klebezusammensetzung in Form einer wäßrigen Dispersion hat vorzugsweise einen Feststoffgehalt von 20 bis 80 Gew.-%, insbesondere 40 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die wärmeempfindliche Klebezusammensetzung. Ist der Feststoffgehalt geringer als 20 Gew.-% oder höher als 80 Gew.-%, besteht die

Tendenz, daß die Menge der wärmeempfindlichen Klebezusammensetzung, die mit einem Beschichtungsmittel auf einen Träger aufgetragen werden soll, schlecht zu steuern ist. Es wird auch bevorzugt, den Feststoffgehalt abhängig von der Art der gewählten Auftragsmaschine zu wählen.

Grundsätzlich wird die erfindungsgemäße wärmeempfindliche Klebezusammensetzung hergestellt, indem eine Dispersion des festen Weichmachers, eine Emulsion eines thermoplastischen Harzes und, falls erforderlich, eines Klebrigmachers, Verdickungsmittels oder ähnlichem, gemischt, bis die Mischung homogen wird. Diese Komponenten können in beliebiger Reihenfolge zugegeben werden, solange sie eine homogene Mischung ergeben. Das Mischen erfolgt bei einer Temperatur unter dem Schmelzpunkt des festen Weichmachers, gewöhnlich bei Raumtemperatur. Der Mischvorgang kann beispielsweise wie folgt durchgeführt werden. Wie oben erwähnt, wird der feste Weichmacher in Wasser in Gegenwart eines Dispergierungsmittels pulverisiert, und die resultierende Dispersion wird mit einer wäßrigen Emulsion eines thermoplastischen Harzes auf eine Weise gemischt, daß das Verhältnis von festem Weichmacher zu thermoplastischem Harz in den oben bezeichneten Bereich fällt. Dann können, falls erforderlich, ein Klebrigmacher, ein Verdickungsmittel, ein Gleitfähigmacher und andere Zusätze eingemischt werden. Wenn erforderlich, kann Wasser zugesetzt oder verdampft werden, um den Feststoffgehalt einzustellen.

Die Beschichtungsmenge der wärmeempfindlichen Klebezusammensetzung, die auf einen Träger aufgetragen wird, liegt vorzugsweise bei 5 bis 50 g/m<sup>2</sup>, insbesondere 10 bis 30 g/m<sup>2</sup>, auf Trockengewichtsbasis. Ist die Menge geringer als 5 g/m<sup>2</sup>, besitzt das wärmeempfindliche Klebeblatt für die Verwendung als Etikett unzureichende Hafteigenschaften. Übersteigt andererseits die Beschichtungsmenge 50 g/m<sup>2</sup>, braucht es eine lange Zeit, um die wärmeempfindliche Klebezusammensetzung durch Erwärmen zu aktivieren, was ökonomisch nachteilig ist, da die Hafteigenschaften nicht weiter verbessert werden können.

Die wärmeempfindliche Klebezusammensetzung kann auf einen Träger aufgetragen werden durch Pinselbeschichtung, Sprühbeschichtung, Siebdruck, Tiefdruck, Offsetdruck, Hochdruck oder unter Verwendung eines Beschichtungsmittels wie einem Meyer-Stabbeschichter, Kiss-Roll-Beschichter, Direktwalzenbeschichter, Offsetwalzenbeschichter, Tiefdruckwalzenbeschichter, Umkehrwalzenbeschichter, Stabbeschichter, Rakelbeschichter, Luftmesserbeschichter und ähnliche. Die aufgetragene Zusammensetzung kann durch ein konventionelles Verfahren, das in Verbindung mit den oben beschriebenen Auftragungsmethoden verwendet wird, getrocknet werden.

Die wärmeempfindliche Klebezusammensetzung muß bei einer Temperatur unter dem Schmelzpunkt des festen Weichmachers, der in der Zusammensetzung enthalten ist, getrocknet werden. Wird die Zusammensetzung bei einer Temperatur über dem Schmelzpunkt des Weichmachers getrocknet, schmilzt der Weichmacher während des Trocknens, wodurch die wärmeempfindliche Klebezusammensetzungsschicht klebrig wird. Demgemäß liegt die Trocknungstemperatur vorzugsweise unter 50° C.

Vorzugsweise besitzt die Oberfläche einer trocknen Schicht der wärmeempfindlichen Klebezusammensetzung, die das wärmeempfindliche Klebeblatt bedeckt, eine Bekk-Glätte von 60 bis 200 Sekunden, vorzugsweise 70 bis 150 Sekunden, bestimmt gemäß JIS P 8119. Liegt die Bekk-Glätte bei über 200 Sekunden, besitzt das wärmeempfindliche Klebeblatt gewöhnlich eine geringe Gleitfähigkeit. Ist andererseits die Bekk-Glätte geringer als 60 Sekunden, kann das resultierende Klebeblatt, wenn es durch Erwärmen aktiviert wurde, gelegentlich unzureichende Hafteigenschaften besitzen und neigt zu schlechter Haftung auf der Oberfläche von Glasflaschen.

#### (4) Träger

Das Material für den Träger, der mit der erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Klebezusammensetzung beschichtet werden soll, kann beispielsweise Papier, synthetisches Papier, Folie, Metallfolie, nicht gewebter Stoff, Stoff und ähnliches sein und ein Laminat dieser Materialien. Der Träger kann mit zahlreichen anderen Schichten versehen sein, die gewöhnlich im Stand der Technik verwendet werden, wie eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht, eine druckempfindliche Aufzeichnungsschicht, eine Temperaturübertragungsregistriererschicht, eine Tintenstrahlaufzeichnungsschicht, eine Pigment-beschichtete Schicht und ähnliches. Die Oberfläche, die mit der wärmeempfindlichen Klebezusammensetzung beschichtet werden soll, kann mit einer Trennschicht versehen sein, um das Klebeblatt zu verstärken oder zu verhindern, daß die Zusammensetzung in den Träger eindringt und die Haftkraft reduziert.

Wird das wärmeempfindliche Klebeblatt als Etikett verwendet, muß der Träger beschriftbar sein. Insbesondere, wenn das Etikett für Glasflaschen, die eine Flüssigkeit wie alkoholfreie und alkoholische Getränke und Arzneimittel oder Chemikalien enthält, besitzt der Träger vorzugsweise ausgezeichnete Wasserbeständigkeit und/oder Lösemittelbeständigkeit.

Die wärmeempfindliche Klebezusammensetzung kann durch Zugabe einer Tinte oder ähnlichem eingefärbt werden, oder sie kann thermisch expandierbare Kügelchen enthalten, um die Haftkraft einzustellen.

Üblicherweise wird das wärmeempfindliche Aufzeichnungsblatt mit einem Aufdruck versehen und kontinuierlich auf Flaschen wie Glasflaschen für Bier, Arzneimittel oder Chemikalien usw. und auch auf komprimierbare Flaschen aus Polyethylen oder ähnlichem Material, die Ketchup, ophthalmische Lösungen (Augentropfen) oder ähnliches enthalten, mit einer Etikettiermaschine, die mit einem Heizmittel ausgestattet ist, aufgetragen.

#### BEISPIELE

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung detaillierter beschreiben, sie aber nicht beschränken. In den Beispielen bedeuten "Teil(e)" "Gewichtsteil(e)", soweit nicht anders erwähnt. Entsprechend bedeutet "% " "Gewichtsprozent", soweit nicht anders erwähnt.

## Beispiel 1

## Herstellung einer Dispersion eines festen Weichmachers

5 Eine Menge von 100 Teilen Dicyclohexylphthalat (Produkt der OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDU-  
STRY LTD.) als fester Weichmacher und 2,4 Teile eines nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittels (Warenzei-  
chen: Noigen EA-120, Produkt der Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.) als Dispergierungsmittel werden homogen  
in Wasser mit einer Konzentration (Feststoffgehalt) von 62% gemischt, und die Mischung wird mit einer  
Kugelmühle pulverisiert, um Dicyclohexylphthalat-Teilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von  
10 4 µm zu ergeben.

## Herstellung einer Copolymer-Emulsion

15 In einen 10-l-Autoclaven werden 150 Teile Wasser, 0,1 Teil Natriumdodecylbenzolsulfonat, 0,5 Teile Natrium-  
persulfat, 0,8 Teile t-Dodecylmercaptan, 0,5 Teile α-Methylstyrol-Dimer, 15 Teile Butadien, 67 Teile Styrol, 15  
Teile Methylmethacrylat und 3 Teile Itaconsäure gegeben, und die Mischung wird unter Rühren 9 Stunden lang  
bei 70°C einer Emulsionspolymerisation unterworfen. Die Umsetzung betrug 97% oder darüber. Die erhaltene  
Copolymer-Emulsion wurde mit einer wäßrigen Natriumhydroxidlösung auf pH 8 eingestellt, und das nicht  
umgesetzte Monomer und andere nicht notwendige Substanzen wurden durch Wasserdampfdestillation ent-  
20 fernt, um eine Copolymer-Emulsion für die Verwendung in der vorliegenden Erfindung zu erhalten.

## Analyse des Copolymers

(1) Messung der Teilchengröße:  
25 Das Copolymer wurde mit einem Elektronenmikroskop untersucht, und die Größe von 500 Copolymer-Teilchen  
wurde gemessen, um die durchschnittliche Teilchengröße zu bestimmen.

(2) Messung des Gelgehalts:  
Die Copolymer-Emulsion wurde auf eine Glasplatte mit Rahmen gegossen und bei Raumtemperatur luftge-  
trocknet, um eine Folienprobe mit einer Dicke von etwa 1 mm zu ergeben. Die vorbestimmte Menge (etwa 0,3 g)  
30 der Folienprobe wurde 48 Stunden lang bei Raumtemperatur in 100 ml Toluol eingetaucht, und die erhaltene  
Mischung wurde mit einem 300 Mesh-Metallsieb filtriert. Das Gewicht des erhaltenen Rückstands wurde nach  
dem Trocknen bestimmt. Der Gelgehalt wurde angegeben als Gew.-% des getrockneten Rückstands, bezogen  
auf die Folienprobe. Der Gelgehalt wurde also durch die folgende Gleichung bestimmt:

$$35 \text{ Gelgehalt (Gew.-%)} = 100 \times W_1/W_0$$

wobei  $W_1$  das Trockengewicht des Rückstands bedeutet und  $W_0$  das Gewicht der Folienprobe.

(3) Messung der Glasübergangstemperatur:  
Die Glasübergangstemperatur des Copolymers wurde mit einem Differential-Scanning-Calorimeter (Produkt  
40 der Seiko Instruments & Electronics Ltd., SCC-5020) bei einer Erwärmungsrate von 10°C/Min. und einer  
Anfangstemperatur von -100°C bestimmt.

## Herstellung einer wärmeempfindlichen Klebezusammensetzung

45 Eine Menge von 200 Teilen (berechnet als Feststoff) einer festen Weichmacher-Dispersion wurde homogen  
mit 100 Teilen (berechnet als Feststoff) der oben erhaltenen thermoplastischen Harz(Copolymer)-Emulsion  
gemischt, um eine wärmeempfindliche Klebezusammensetzung mit einem Feststoffgehalt von 56% zu ergeben.

## Herstellung eines wärmeempfindlichen Klebeblatts

50 Die oben erhaltene wärmeempfindliche Klebezusammensetzung wurde auf eine Oberfläche eines Blatts eines  
beschichteten 2-Seiten-Kunstpapiers mit einem Gewicht von 84,9 g/cm<sup>2</sup> (Warenzeichen: Kinfujiryomen <73>,  
Produkt der NEW OJI PAPER CO., LTD.) mit einem Umkehrwalzenbeschichter in einer Menge, die einem  
Trockengewicht von 17,8 g/m<sup>2</sup> entspricht, aufgetragen und bei 40°C 3 Minuten lang getrocknet, um ein wärme-  
empfindliches Klebeblatt zu ergeben.  
55

## Beispiele 2 bis 15

60 Auf dieselbe Art, wie in Beispiel 1 beschrieben, wurden 14 Sorten wärmeempfindliches Klebeblatt hergestellt,  
mit der Ausnahme, daß bei der Herstellung der Copolymer-Emulsion die Emulsionspolymerisation unter Ver-  
wendung der in den Tabellen 1 und 2 angegebenen Monomere und anderen Komponenten durchgeführt wurde.

## Beispiel 16

65 In der gleichen Weise, wie in Beispiel 1 beschrieben, wurde ein wärmeempfindliches Klebeblatt hergestellt, mit  
der Ausnahme, daß ein kommerziell erhältliches Carboxyl-modifiziertes Styrol-Butadien-Copolymer (Warenzei-  
chen: SN-337, Produkt der Sumitomo Dow Limited) als thermoplastisches Harz verwendet wurde. Mittlere  
Teilchengröße, Gelgehalt und Glasübergangstemperatur des Copolymers wurden bestimmt und sind in Tabelle

2 wiedergegeben, obwohl die enthaltenen Comonomere und deren Anteile nicht festgestellt wurden, es sich bei dem Copolymer um ein kommerzielles Produkt handelt.

#### Beispiel 17

In gleicher Weise wie in Beispiel 1 beschrieben, wurde ein wärmeempfindliches Klebeblatt hergestellt, mit der Ausnahme, daß bei der Herstellung der wärmeempfindlichen Klebezusammensetzung ein Terpentinharz-Klebrigmacher (Warenzeichen: Super Ester E-710, Produkt der Arakawa Chemical Industries, Ltd.) der Copolymeremulsion in einer Menge von 50 Teilen (berechnet als Feststoff) pro 100 Teile Copolymer zugesetzt wurde.

#### Beispiel 18

In gleicher Weise wie in Beispiel 1 wurde ein wärmeempfindliches Klebeblatt hergestellt, mit der Ausnahme, daß bei der Herstellung der wärmeempfindlichen Klebezusammensetzung die thermoplastische Harz-(Copolymer)-Emulsion und die Dispersion des festen Weichmachers gemischt und gerührt wurden, um eine homogene Mischung zu erhalten, der ein Acrylharz (Warenzeichen: Primal ASE-60, Produkt von Rohm & Haas Company) als Verdickungsmittel in einer Menge von 1,2 Teilen (berechnet als Feststoff) pro 100 Teile Copolymer zugesetzt wurde, worauf gerührt wurde, bis die resultierende Mischung homogen war.

Die wärmeempfindliche Klebezusammensetzung, die in diesem Beispiel hergestellt wurde, besaß eine Brookfield-Viskosität von 8000 cps, bestimmt mit einem Brookfield-Viskosimeter bei 25°C und 6 UpM.

#### Beispiel 19

Ein wärmeempfindliches Klebeblatt wurde in gleicher Weise, wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt, mit der Ausnahme, daß bei der Herstellung der wärmeempfindlichen Klebezusammensetzung die thermoplastische Harz-(Copolymer)-Emulsion und die Dispersion des festen Weichmachers gemischt und gerührt wurden, um eine homogene Mischung zu erhalten, der Carboxymethylcellulose als Verdickungsmittel in einer Menge von 0,4 Teilen pro 100 Teile Copolymer zugesetzt wurde, worauf gerührt wurde, bis die resultierende Mischung homogen wurde.

Die in diesem Beispiel hergestellte wärmeempfindliche Klebezusammensetzung besaß eine Brookfield-Viskosität von 10 000 cps, bestimmt mit einem Brookfield-Viskosimeter bei 25°C und 6 UpM.

#### Beispiel 20

Wie in Beispiel 1 beschrieben, wurde ein wärmeempfindliches Klebeblatt hergestellt, mit der Ausnahme, daß bei der Herstellung der wärmeempfindlichen Klebezusammensetzung die thermoplastische Harz-(Copolymer)-Emulsion und die Dispersion des festen Weichmachers gemischt und gerührt wurden, um eine homogene Mischung zu erhalten, der ein Polyurethan (Warenzeichen: Primal RM-2020, Produkt der Rohm & Haas Company) als Verdickungsmittel in einer Menge von 0,2 Teilen (berechnet als Feststoff) pro 100 Gewichtsteile des Copolymers zugesetzt wurden, worauf gerührt wurde, bis die resultierende Mischung homogen wurde.

Die in diesem Beispiel hergestellte wärmeempfindliche Klebezusammensetzung besaß eine Brookfield-Viskosität von 14 000 mPa · s, bestimmt durch ein Brookfield-Viskosimeter bei 25°C und 6 UpM.

#### Beispiel 21

In gleicher Weise wie in Beispiel 1 wurde ein wärmeempfindliches Klebeblatt hergestellt mit der Ausnahme, daß bei der Herstellung der wärmeempfindlichen Klebezusammensetzung die thermoplastische Harz-(Copolymer)-Emulsion und die Dispersion des festen Weichmachers gemischt und gerührt wurden, um eine homogene Mischung zu ergeben, der ein Methylvinylether-Maleinanhidrid-Copolymer (Warenzeichen: Vismul YK-1, Produkt der Toho Chemical Industry Company, Ltd.) als Verdickungsmittel in einer Menge von 5,1 Teilen (berechnet als Feststoff) pro 100 Teile Copolymer zugesetzt wurde, worauf gerührt wurde, bis die resultierende Mischung homogen wurde. Die in diesem Beispiel hergestellte wärmeempfindliche Klebezusammensetzung besaß eine Brookfield-Viskosität von 16 000 mPa · s, bestimmt mit einem Brookfield-Viskosimeter bei 25°C und 6 UpM.

#### Beispiel 22

In gleicher Weise wie in Beispiel 1 beschrieben, wurde ein wärmeempfindliches Klebeblatt hergestellt mit der Ausnahme, daß bei der Herstellung der wärmeempfindlichen Klebezusammensetzung die thermoplastische Harz-(Copolymer)-Emulsion und die Dispersion des festen Weichmachers gemischt und gerührt wurden, um eine homogene Mischung zu erhalten, der ein Polyurethan (Warenzeichen: SN Thickner A-812, Produkt der San Nopco Limited) als Verdickungsmittel in einer Menge von 1,0 Teilen (berechnet als Feststoff) pro 100 Teile des Copolymers zugegeben wurden, worauf gerührt wurde, bis die resultierende Mischung homogen wurde.

Die in diesem Beispiel hergestellte wärmeempfindliche Klebezusammensetzung besaß eine Brookfield-Viskosität von 9000 mPa · s, bestimmt mit einem Brookfield-Viskosimeter bei 25°C und 6 UpM.

## Beispiel 23

In gleicher Weise wie in Beispiel 21 beschrieben, wurde ein wärmeempfindliches Klebeblatt hergestellt mit der Ausnahme, daß bei der Herstellung des wärmeempfindlichen Klebeblatts die erhaltene wärmeempfindliche Klebezusammensetzung unter Erwärmung auf 50°C auf den Träger aufgetragen wurde.

Die wärmeempfindliche Klebezusammensetzung besaß eine Brookfield-Viskosität von 8000 mPa·s, bestimmt mit einem Brookfield-Viskosimeter bei 50°C und 6 UpM.

## Beispiel 24

In gleicher Weise wie in Beispiel 22 wurde ein wärmeempfindliches Klebeblatt hergestellt mit der Ausnahme, daß bei der Herstellung des wärmeempfindlichen Klebeblatts die erhaltene wärmeempfindliche Klebezusammensetzung unter Erwärmung auf 50°C auf den Träger aufgetragen wurde.

Die wärmeempfindliche Klebezusammensetzung besaß eine Brookfield-Viskosität von 12 000 mPa·s, bestimmt mit einem Brookfield-Viskosimeter bei 50°C und 6 UpM.

## Beispiel 25

In gleicher Weise wie in Beispiel 2 wurde ein wärmeempfindliches Klebeblatt hergestellt mit der Ausnahme, daß bei der Herstellung der wärmeempfindlichen Klebezusammensetzung die thermoplastische Harz-(Copolymer)-Emulsion und die Dispersion des festen Weichmachers gemischt und gerührt wurden, um eine homogene Mischung zu erhalten, der ein Acrylharz (Warenzeichen: Primal ASE-60, Produkt der Rohm & Haas Company) als Verdickungsmittel in einer Menge von 1,2 Teilen (berechnet als Feststoff) pro 100 Teile Copolymer zugesetzt wurden, worauf gerührt wurde, bis die Mischung homogen wurde.

Die in diesem Beispiel hergestellte wärmeempfindliche Klebezusammensetzung besaß eine Brookfield-Viskosität von 9000 mPa·s, bestimmt mit einem Brookfield-Viskosimeter bei 25°C und 6 UpM.

## Vergleichsbeispiele 1 bis 4

In gleicher Weise wie in Beispiel 1 wurden wärmeempfindliche Klebeblätter hergestellt mit der Ausnahme, daß bei der Herstellung des Copolymers die Polymerisation unter Verwendung der in Tabelle 2 gezeigten Monomere und anderen Komponenten durchgeführt wurde.

## Auswertung

Die oben erhaltenen wärmeempfindlichen Klebezusammensetzungen wurden auf ihre Stabilität beim Stehenlassen und ihre Eignung für die Herstellung in der folgenden Weise bestimmt, und die erhaltenen wärmeempfindlichen Klebeblätter wurden auf ihre Haftkraft und Gleitfähigkeit in unten beschriebener Weise getestet. Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen 1 und 2 gezeigt.

## (1) Stabilität beim Stehenlassen

Die wärmeempfindliche Klebezusammensetzung wurde in ein transparentes Gefäß mit einer Höhe von 50 cm eingefüllt und 24 Stunden lang bei 25°C stengelassen. Dann wurde die Zusammensetzung visuell auf die Anwesenheit ausgefallener Komponenten getestet.

## (2) Herstellungseignung

Es wurde bestimmt, ob die Beschichtungsmenge der wärmeempfindlichen Klebezusammensetzung leicht gesteuert werden kann, wenn die Zusammensetzung auf ein beschichtetes zweiseitiges Kunstpapier aufgetragen wird.

## (3) Haftkraft

Das wärmeempfindliche Klebeblatt wurde zur Aktivierung 10 Minuten lang in einem Ofen auf 120°C erwärmt. Innerhalb von 3 Minuten nach der Aktivierung durch Erhitzen wurde das Blatt auf eine Glasplatte oder einen Polyethylenbehälter aufgetragen. 2 Stunden später wurde die Haftkraft gemessen, indem das Blatt mit einer Geschwindigkeit von 0,3 m pro Minute und in einem Winkel von 180° gezogen wurde. Die Auswertung erfolgte nach den folgenden Kriterien.

- A: Das Blatt besaß eine ausgesprochen gute Haftkraft von nicht weniger als 1000 g/25 mm, und zur Zeit der Messung der Haftkraft war der Träger vollständig zerbrochen.
- B: Das Blatt besaß eine Haftkraft von nicht weniger als 800 g/25 mm, jedoch unter 1000 g/25 mm, oder das Blatt war zur Zeit der Messung der Haftkraft teilweise zerbrochen.
- C: Das Blatt besaß eine Haftkraft von nicht weniger als 500 g/25 mm, jedoch unter 800 g/25 mm.
- D: Das Blatt besaß eine Haftkraft von nicht unter 350 g/25 mm, jedoch unter 500 g/25 mm, es gab keine Probleme bei der praktischen Verwendung.
- E: Das Blatt besaß eine Haftkraft von nicht weniger als 350 g/25 mm, es konnte leicht von Hand abgezogen

werden.

(4) Gleitfähigkeit

Man ließ das wärmeempfindliche Klebeblatt in Form einer Rolle 3 Tage lang entweder bei einer Temperatur von 40°C oder unter Bedingungen von 40°C und einer relativen Feuchtigkeit von 90% stehen. Dann wurde das Blatt auf Anhaftung (Blocking) getestet. 5

A: Kein Anhaften.

B: Anhaften konnte in geringem Maße festgestellt werden, jedoch gab es keine Probleme bei der praktischen Verwendung des Blattes. 10

C: Anhaften fand in einem solchen Ausmaß statt, daß keine Probleme bei der praktischen Handhabung festgestellt wurden.

D: Anhaften fand in einem solchen Ausmaß statt, daß das Blatt praktisch nicht verwendet werden konnte. 15

(5) Gesamtuntersuchung

Die Qualität des Blattes wurde aus den Testergebnissen der Haftkraft und der Gleitfähigkeit ermittelt.

A: Ganz hervorragend 20

B: Hervorragend

C: Gut

D: Zufriedenstellend für die praktische Verwendung

E: Nicht zufriedenstellend für die praktische Verwendung 25

In Tabellen 1 und 2 bedeutet "Polymerisationswasser" das Wasser, das als Polymerisationsmedium während der Herstellung des Copolymers verwendet wurde.

Alle Mengen der Monomere und der anderen Zusätze, die in Tabellen 1 und 2 gezeigt sind, sind in Gewichtsteilen wiedergegeben. 30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1

Beispiel										
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
15	15	22	20.5	30.5	27	31				
67	67	60	40.5	40.5	45	45		60	62	
15	15	15	25	10	10	6	73	15	15	
			10	15	15	15				
							24	22	20	
		2		2		3		2		
	3		2				2		2	
				2			1			
		1	2		3		1	1	1	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

	Beispiel									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\alpha$ -Methylstyrol-Dimer	0.5	1.0	0.3			0.3			0.3	0.3
t-Dodecylmercaptan	0.8	1.0	0.8	0.6	0.7	0.5	0.7	0.5	0.2	0.3
Natriumdodecylbenzolsulfonat	0.2	0.3	0.2	0.2	0.3	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2
Alkylbenzylsulfonat-Typ										
Natriumpersulfat	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Kaliumpersulfat										
Polymerisationswasser	150	200	100	150	200	100	120	150	150	150
durchschnittl. Teilchengröße ( $\mu$ m)	0.11	0.06	0.18	0.12	0.06	0.25	0.15	0.11	0.10	1.10
Gelgehalt (%)	35	5	42	75	80	70	75	5	35	38
Glasübergangstemperatur ( $^{\circ}$ C)	60	60	39	41	30	39	31	61	57	48
Haftkraft (Glasplatte)	A	A	B	B	B	C	B	A	A	A
Haftkraft (Polyethylen- Behälter)	B	A	C	C	C	D	C	B	B	B
Gleitfähigkeit (40 $^{\circ}$ C)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Gleitfähigkeit (40 $^{\circ}$ C, 90% rel.Feucht.)	A	A	B	A	B	B	B	A	A	A
Gesamtbestimmung	A	A	C	B	C	D	C	A	A	B

\*: Emulgierungsmittel vom Alkylbenzolsulfat-Typ  
(Warenzeichen Elemol ES-70, Produkt der Sanyo Chemical Industries, Ltd.)

55 50 45 40 35 30 25 20 15 10 5

Tabelle 2

	Beispiel								Vergleichsbeispiel			
	11	12	13	14	15	16	17		1	2	3	4
Butadien	5	26	28	39			15		50		29	
Styrol	57	68	55	24			67		39	62	42	
Methylmethacrylat	15	3	10	20	17		15		3	15	10	17
2-Hydroxyethylmethacrylat				15	5							5
Acrylnitril			3		10				5		15	10
N-Methylolacrylamid					3							3
2-Ethylhexylacrylat	20									20		
n-Butylacrylat					60							60
Fumarsäure	1	2										
Itaconsäure	2		2	1			3		3	1		
Methacrylsäure										2	2	
Acrylsäure		1	2	1	5							5

Tabelle 2 (Fortsetzung)

	Beispiel							Vergleichsbeispiel			
	11	12	13	14	15	16	17	1	2	3	4
$\alpha$ -Methylstyrol-Dimer		0.5					0.5	0.5			
t-Dodecylmercaptan	0.7	0.9	0.6	0.8			0.8	0.4		0.3	
Natriumdodecylbenzolsulfonat	0.2	0.2	0.2	0.2			0.2	0.2	0.2		
Alkylbenzylsulfonat-Typ					2.5						1.5
Natriumpersulfat	0.5	0.5	0.5	0.5			0.5	0.5	0.5	0.5	
Kaliumpersulfat					0.2						0.2
Polymerisationswasser	100	100	120	120	170		150	100	150	120	170
durchschnittl. Teilchengröße ( $\mu$ m)	0.19	0.17	0.13	0.16	0.25	0.17	0.11	0.19	0.11	0.16	0.35
Gelgehalt (%)	38	40	80	80	80	68	35	88	94	90	80
Glasübergangstemperatur ( $^{\circ}$ C)	41	27	28	11	4	13	60	-35	61	35	4
Haftkraft (Glasplatte)	B	B	B	B	D	B	A	E	E	E	E
Haftkraft (Polyethylen-Behälter)	C	B	C	C	D	C	A	E	E	E	E
Gleitfähigkeit (40 $^{\circ}$ C)	A	A	A	B	C	B	A	D	A	A	C
Gleitfähigkeit (40 $^{\circ}$ C, 90% rel. Feucht.)	A	C	C	C	C	C	A	D	A	B	C
Gesamtbestimmung	B	C	D	D	D	D	A	E	E	E	E

\*: Emulgierungsmittel vom Alkylbenzolsulfat-Typ  
(Warenzeichen Eleminol ES-70, Produkt der Sanyo Chemical Industries, Ltd.)

Wie aus den in Tabellen 1 und 2 gezeigten Ergebnissen hervorgeht, besitzt das erfindungsgemäße wärmeemp-

findliche Klebeblatt ausgezeichnete Haftkraft.

In allen Beispielen beeinträchtigte die Zugabe eines Verdickungsmittels die Haftkraft und Gleitfähigkeit nicht.

#### Ergebnisse der Bestimmung der Stabilität beim Stehenlassen

5

Die wärmeempfindlichen Klebezusammensetzungen der Beispiele 1—17 enthielten keinen Verdicker und besaßen eine Viskosität im Bereich von 1500 bis 1700 cps, und es wurde ein leichter Niederschlag des festen Weichmachers beobachtet, es traten jedoch keine praktischen Probleme auf.

Bei den wärmeempfindlichen Klebezusammensetzungen der Beispiele 18—25 wurde ein Niederschlag der Komponenten der Zusammensetzung nicht beobachtet, und sie besaßen ausgezeichnete Stabilität beim Stehenlassen.

Es war besonders einfach, die Beschichtungsmenge der wärmeempfindlichen Klebezusammensetzungen der Beispiele 19—25 zu steuern, so daß eine einheitliche Überzugsschicht leicht erhalten werden konnte.

In Beispielen 18 und 25 war der Zeitraum, der zur Herstellung der homogenen Zusammensetzung durch Rühren nach Zugabe des Verdickungsmittels erforderlich war, nur halb so lang wie der Zeitraum, der für den gleichen Zweck für die anderen Beispiele benötigt wurde.

#### Patentansprüche

- 20 1. Wärmeempfindliche Klebezusammensetzung in Form einer wäßrigen Dispersion, die ein thermoplastisches Harz und einen festen Weichmacher umfaßt, worin das thermoplastische Harz eine durchschnittliche Teilchengröße von 0,3 µm oder weniger und einen Gelgehalt von 3 bis 83% aufweist.
2. Wärmeempfindliche Klebezusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin das thermoplastische Harz eine Glasübergangstemperatur von 30°C oder darüber besitzt.
- 25 3. Wärmeempfindliche Klebezusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder Anspruch 2, worin das thermoplastische Harz eine mittlere Teilchengröße von 0,2 µm oder weniger besitzt.
4. Wärmeempfindliche Klebezusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, worin das thermoplastische Harz wenigstens eine der drei folgenden Bedingungen erfüllt: mittlere Teilchengröße von 0,17 µm oder weniger, Gelgehalt von 5 bis 60%, Glasübergangstemperatur von 40°C oder darüber.
- 30 5. Wärmeempfindliche Klebezusammensetzung gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, worin das thermoplastische Harz ein Copolymer ist, das wenigstens eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, die aus Styrol, Methyl(meth)acrylat und Acrylnitril besteht, umfaßt und mindestens ein Mitglied, ausgewählt aus der Gruppe, die aus Butadien, Isopren, Butylen, und einem C<sub>4</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylester von (Meth)acrylsäure besteht.
- 35 6. Wärmeempfindliche Klebezusammensetzung gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, die eine Brookfield-Viskosität von 2000 bis 30 000 mPa·s, bestimmt bei 25°C und 6 UpM, besitzt.
7. Wärmeempfindliche Klebezusammensetzung gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, die eine Brookfield-Viskosität von 15 000 bis 100 000 mPa·s, gemessen bei 25°C und 6 UpM, besitzt und eine Brookfield-Viskosität von 15 000 mPa·s oder weniger, gemessen bei 6 UpM und Erwärmung auf eine Temperatur unter dem Schmelzpunkt des festen Weichmachers.
- 40 8. Wärmeempfindliche Klebezusammensetzung gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7, die weiter wenigstens ein Verdickungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe von Carboxymethylcellulose, Polyurethanen, Acrylharzen und Methylvinylether-Maleinanhydrid-Copolymeren, umfaßt.
9. Verwendung der wärmeempfindlichen Klebezusammensetzung gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8 zur Beschichtung eines Trägers wie einer Folie oder einem Film aus Papier, synthetischem Papier, Metall, gewebtem oder nicht gewebtem Stoff oder Laminaten dieser Materialien.
- 45 10. Wärmeempfindliches Klebeblatt, welches einen Träger und eine trockne, nicht klebrige Schicht der wärmeempfindlichen Klebezusammensetzung gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8 umfaßt, die auf wenigstens einer Seite des Trägers aufgebracht ist.
- 50 11. Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Klebeblattes, dadurch gekennzeichnet, daß die wärmeempfindliche Klebezusammensetzung gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8 auf eine Temperatur unter dem Schmelzpunkt des festen Weichmachers erwärmt, auf wenigstens eine Seite eines Trägers aufgetragen und getrocknet wird.

55

60

65

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**